

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/037139 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61F 13/00, (74) Anwalt: V. BEZOLD & SOZIEN; Akademiestrasse 7, A61L 15/20, 15/20, 15/42, C08K 13/02 80799 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011819

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Oktober 2003 (24.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 49 874.1 25. Oktober 2002 (25.10.2002) DE(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): PAUL HARTMANN AG [DE/DE]; Paul-Hartmann-Strasse 12, 89522 Heidenheim (DE).(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): LANGEN, Günter [DE/DE]; Kurpfalzstrasse 34, 67752 Wolfstein (DE). MEISTER, Marita [DE/DE]; Merianstrasse 10, 67657 Kaiserslautern (DE). BÖTTCHER, Horst [DE/DE]; Ginterstrasse 26, 01169 Dresden (DE). MAHLTIG, Boris [DE/DE]; Louisestrasse 19, 01099 Dresden (DE).

## Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



A1

WO 2004/037139 A1

(54) Title: ANTI-ADHESIVE COATING FOR PLASTERS

(54) Bezeichnung: ANTIADHÄSIVE BESCHICHTUNG ZUR AUSRÜSTUNG VON WUNDVERBÄNDEN

(57) Abstract: The invention relates to a coating composition for providing plasters with an anti-adhesive coating comprising a nanosol which contains silicon hydroxide and at least one hydrophobic organic silicon compound. The invention also relates to anti-adhesive layers thus produced, coated plasters and methods for the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Es werden eine Beschichtungszusammensetzung zur antiadhäsiven Beschichtung von Wundaflagen, bestehend aus einem Nanosol, das Siliziumoxid und mindestens eine hydrophobe organische Siliziumverbindung enthält, daraus hergestellte antiadhesive Schichten, beschichtete Wundaflagen und Verfahren zu deren Herstellung beschrieben.

### **Antiadhäsive Beschichtung zur Ausrüstung von Wundverbänden**

Die Erfindung betrifft Beschichtungszusammensetzungen zur antiadhäsiven Beschichtung von Wundauflagen, antiadhäsive Schichten, insbesondere für Wundauflagen, antiadhäsiv beschichtete Wundauf-lagen und Verfahren zur Herstellung der Beschichtungszusammen-setzungen oder antiadhäsiven Schichten.

Die Aufgabe eines Wundverbandes ist, die Wunde vor Umgebungsein-flüssen zu schützen, die Wundflüssigkeit aufzunehmen und den Heilungsprozess zu fördern. Es ist bekannt, dass es während des Heilungsprozesses zu einem Verkleben von Verbandmaterial und Wunde kommt. Diese Haftung von Wunde zu Verband kann beim Wech-seln der Wundauflage zur erneuten Schädigung der verheilenden Wunde führen. Neben den Schmerzen, welcher ein Patient, insbe-sondere mit chronischen Wunden, bei regelmäßigen Verbandswech-seln zu erleiden hat, führt eine wiederholte Schädigung der hei-lenden Wunde auch zu einer Verzögerung des Wundheilungsprozesses insgesamt. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, dass Wundver-bände eine geringe Verklebungsneigung zur Wunde aufweisen.

Bisherige Verfahren zur Erzeugung von Wundverbänden mit geringer Verklebungsneigung gehen zumeist von einem mehrlagigen Verbands-material bestehend aus Schichten verschiedener Textiltypen aus (WO99/611077; EP1097682A2; DE10014557A1). Die Textillage, welche direkt auf der Wunde aufliegt, besteht bei diesen Verbänden zu-meist aus einem hydrophoben Textil oder einer Polymerfolie, die nur eine geringe Verklebungsneigung zur Wunde aufweisen. Hinter dieser Kontaktauflage ist dann ein saugfähiges textiles Material zur Aufnahme der Wundflüssigkeit aufgebracht. Solche mehrlagigen Verbandsysteme haben im Gegensatz zu Wundauflagen, bestehend aus nur einem Textiltyp, zwei wesentliche Nachteile. Zum einen ist die Handhabbarkeit weniger komfortabel, da die Wunde ausschließ-

lich mit der Kontaktfläche der Wundauflage bedeckt werden darf. Zum anderen ist die Herstellung solcher mehrlagigen Wundauflagen deutlich kostenintensiver im Vergleich zu Einkomponentenmaterialien, da zwei unterschiedliche textile Materialien in einem weiteren Arbeitsschritt miteinander verbunden werden müssen.

Bei einem neuartigen Typ von mehrlagigen Verbandsmaterial besteht die Oberfläche, welche direkt auf der Wunde aufliegt, aus einer elastomeren Hydrogelschicht, die sowohl hydrophile wie auch hydrophobe Eigenschaften aufweisen kann (WO00/16725; EP261167). Diese Systeme weisen zwar eine deutlich verminderte Verklebungsneigung zur Wunde auf, sind allerdings schwierig in der Handhabung, da zum einen nur die Kontaktauflage selbst auf der Wunde aufliegen darf und zum anderen Vorkehrungen getroffen werden müssen, damit das Hydrogel nicht austrocknet oder verunreinigt wird. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Herstellung solcher mehrlagigen Wundverbände mit Hydrogelschicht deutlich kostenintensiver ist als die Produktion von Verbandsystemen bestehend nur aus einem textilen Material.

Aufgrund der Nachteile mehrlagiger Verbandsysteme wurden Verfahren entwickelt, um textile Materialien mit niedriger Verklebungsneigung bei gleichzeitig gutem Wasseraufnahmevermögen zu entwickeln. Ein Verfahren besteht darin, hydrophobe und hydrophile Fäden so miteinander zu verweben, dass eine einlagige textile Wundauflage mit verminderter Wundhaftung entsteht (EP1106149A2). Somit liegt hier ein einlagiger Wundverband aus einem Mischgewebe vor. Günstiger ist hingegen, wenn ein herkömmliches Verbandsmaterial so modifiziert wird, dass es eine verminderte Wundhaftung aufweist.

Ein solches Verfahren stellt die hydrophobe Modifizierung von Cellulose-Material mittels Carboxylierung dar (WO 00/01425). Die Hydrophobierung der Cellulose vermindert die Haftung von Wundauflage zur Wunde und induziert somit eine verminderte Verkle-

bungsneigung. Der Nachteil dieses Verfahrens ist allerdings, dass es im wesentlichen nur die Modifizierung von Celluloseverbinden erlaubt, dagegen andere Verbandsmaterialien wie z.B. Polyamid oder Viskose nicht durch Carboxylierung verbessert werden können.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, verbesserte Beschichtungszusammensetzungen zur antiadhäsiven Ausrüstung von Wundauflagen, mit der die Nachteile herkömmlicher Wundauflagen vermieden werden, und Verfahren zur deren Herstellung bereitzustellen. Die Beschichtungszusammensetzungen sollen insbesondere die Herstellung von Wundauflagen mit verminderter Verklebungsneigung zwischen Wunde und Verbandsmaterial ermöglichen. Des weiteren soll eine kostengünstige antiadhäsive Ausrüstung von Wundauflagen ermöglicht werden. Die Erfindung soll ferner bei verschiedenartigen Verbandmaterialien anwendbar sein.

Diese Aufgaben werden durch Beschichtungszusammensetzungen, antiadhäsive Schichten, Wundauflagen und Verfahren mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1, 4, 7, 9 oder 11 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und Anwendungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Eine Grundidee der Erfindung ist es insbesondere, antiadhäsive Beschichtungszusammensetzungen (Beschichtungsmittel) zur Ausrüstung von Wundauflagen auf Basis schichtbildender Nanosole bereitzustellen, die Siliziumoxid und mindestens eine hydrophob oder oleophob wirkende organische Siliziumverbindung (sog. Komponente A) enthalten. Diese Kombination besitzt den besonderen Vorteil, das die Fähigkeit zur Bildung stabiler Schichten, die an der Wundaufage haften, und die antiadhäsive Wirkung der organischen Siliziumverbindung kombiniert werden.

Antiadhäsive Schichten sind hier auf dem als Träger wirkenden Verbandsmaterial (oder Wundaufage) gebildete Schichten mit einer

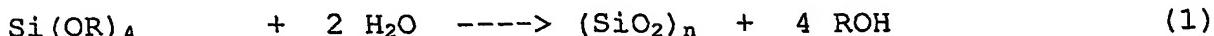
Wirkung, die ein Anhaften von angrenzenden Materialien, insbesondere von Teilen der Wunde, aus dieser austretenden Substanzen, oder auf dieser aufgebrachten Substanzen vermindert.

Die Wundauflage besteht aus einem textilen Flächengebilde, einem Schaumstoff oder einem Gel. Als textiles Flächengebilde (textiles Material) können verschiedene Textiltypen (Gewebe, Gewirke, Gestrick, Non-Woven-Textilien) aus Naturfasern (wie z. B. Baumwolle, Viskose) oder Chemiefasern (wie z. B. Polyamid, Polyester, Polypropylen, Polyethylen, Polyacrylnitril, Polyacetat, Polyurethan, Gummi, Calciumalginat, Chitosan oder Mischungen aus diesen Fasern) verwendet werden. Schaumstoff-Wundauflagen bestehen bspw. aus Naturlatex, Syntheselatex oder Polyurethan. Gele als Wundauflagen bestehen bspw. aus Gelatine, Alginat, Polysacharin, Stärke, Stärkeether, Stärkeester, Cellulose, Celluloseether, Celluloseester, Galaktomannanen oder Polyurethanen und enthalten ggf. Zusätze von Superabsorbern (SOP) auf der Basis von Polyacrylat, Stärkederivaten oder Cellulosederivaten. Die Wundauflage besteht vorzugsweise aus einem einlagigen Material, wie es von herkömmlichen Wundverbänden an sich bekannt ist und das neben der verminderten Haftung zur Wunde eine genügende Aufnahmefähigkeit z. B. für Wundsekret aufweist.

Es ist insbesondere vorgesehen, zur Beschichtung von Wundauflagen schichtbildende Nanosole zu verwenden, die durch Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen und einer hydrophob und ggf. oleophob wirkenden organischen Siliziumverbindung in organischen, organisch-wässrigen oder wäßrigen Lösemitteln gebildet werden. Mit Hilfe eines Sol-Gel Verfahrens werden auf einer Wundauflage dünne, antiadhäsive quasi-keramische Schichten erzeugt.

Das flüssige Beschichtungsmittel zur Ausrüstung von Wundverbänden umfasst ein hydrophob modifiziertes Siliziumoxid-Nanosol in organischen, wässrigen oder gemischten Lösemitteln. Die Nanosol-Partikel werden dabei durch saure oder alkalisch katalysierte

Hydrolyse eines Tetraalkoxysilans  $\text{Si(OR)}_4$ , wobei R vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, hergestellt:



Das gebildete  $(\text{SiO}_2)_n$  liegt in der wässrig-alkoholischen Lösung in nanopartikulärer Form vor. Die mittlere Teilchengröße liegt je nach Reaktionsbedingungen z. B. zwischen 2 und 15 nm. Der bei der Hydrolyse gebildete Alkohol kann schonend verflüchtigt und durch Wasser substituiert werden, so dass bei Bedarf auch rein wässrige Nanosole eingesetzt werden können. Durch das extreme Verhältnis von Teilchenoberfläche zu Teilchenvolume führt eine Veränderung der Umgebungsbedingungen (Neutralisation der Lösung, Temperaturerhöhung, Konzentrationserhöhung) zu einer schnellen Gelierung („Sol-Gel-Prozess“) der Nanosole. Man kann darum Nanosole vorteilhaft als Beschichtungsmittel einsetzen, wobei im Falle einer Beschichtung und nachfolgenden Trocknung erst lösungsmittelhaltige Lyogel-Schichten gebildet werden, die im weiteren Verlauf der Trockung in trockene stabile Xerogel-Schichten übergehen, die einen quasi-keramischen Charakter haben.



Das relative Beschichtungsgewicht der Xerogelschichten auf der Wundauflage liegt vorteilhafterweise im Bereich von 0.05% bis 5%, vorzugsweise von 0.2% bis 2%. Bei beschichteten Textilien werden je nach Verbindungstyp und Temperungstemperatur bspw. Beschichtungen mit einer Flächendichte von 0.1 g/m<sup>2</sup> bis 50 g/m<sup>2</sup> bezogen auf die Fläche des beschichteten Textils gebildet.

Die Beschichtung kann vorteilhafterweise als homogene isotrope Verteilung in der gesamten Wundauflage (z. B. durch Imprägnieren, Tauchbeschichtung, Foulardieren), einseitige Beschichtung als Dünnschicht an einer Oberfläche der Wundauflage (z. B. durch

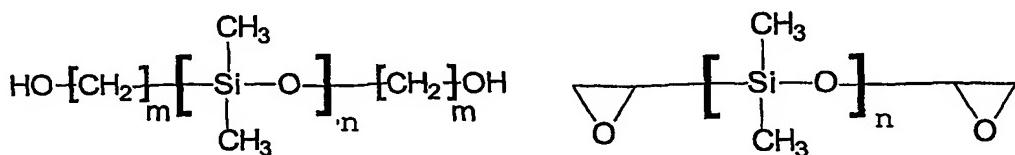
Pflatschen, Walzenauftrag, Sprühbeschichtung, Streichbeschichtung, insbesondere Walzenrakel, Luftrakel) oder als zweiseitige Beschichtung mit Dünnschichten auf beiden Oberflächen der Wundauflage durch gleichzeitig oder nacheinander ausgeführte Schritte eines Auftragsverfahrens wie bei der einseitigen Beschichtung) gebildet werden. Die Beschichtung kann als geschlossene Schicht oder als teilweise offene Schicht, z. B. mit einem netz- oder inselförmigen Muster gebildet werden. Eine derartig gemusterte Dünnschicht wird bspw. durch einen Rasterwalzenauftrag, Schablonendruck oder Siebdruck hergestellt, wobei das jeweils gewünschte geometrische Muster mit der partiellen Verteilung des Nanosols auf der Oberfläche der Wundauflage realisiert wird.

Beschichtet man textile Wundaflagen mit reinen SiO<sub>2</sub>-Nanosolen, zeigen die gebildeten SiO<sub>2</sub>-Beschichtungen nur geringe Änderungen im adhäsiven Verhalten. Die verminderte Verklebungsneigung der beschichteten Wundauflage wird erfindungsgemäß durch die Zugabe und ggf. Cohydrolyse der hydrophob wirkenden siliziumhaltigen Komponente (A) erzielt. Die Komponente A kann sowohl vor oder auch nach der Hydrolyse des Tetraalkoxysilans entsprechend (1) zugesetzt werden, ohne dass signifikante Eigenschaftsänderungen der Beschichtungslösungen auftreten.

Als Komponente A (organische Siliziumverbindung) können verwendet werden:

- Trialkoxsilan R<sup>1</sup>Si(OR)<sub>3</sub>, wobei R<sup>1</sup> ein Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen ist. Zunehmende hydropobe Eigenschaften und eine verminderte Wundhaftung lassen sich mit höherer Kettenlänge des Alkylrestes einstellen.
- Arylsilane R<sup>2</sup>Si(OR)<sub>3</sub> oder Diarylsilane R<sup>2</sup><sub>2</sub>Si(OR)<sub>2</sub>, wobei R<sup>2</sup> ein Arylrest, vorzugsweise ein Phenylrest, ist. Der Phenylrest mit 6 C-Atomen bewirkt hier eine Hydrophobierung entsprechend der eines Alkylrests gleicher Länge.

- Triphenylsilanchlorid oder t-Butyldiphenylsilanchlorid. Diese verbessern die Hydrophobierung im Vergleich zu den vorher genannten Arylsilanen.
- Polysiloxane mit Methyl- und/oder Phenylseitengruppen, welche durch reaktive Kettenenden cohydrolysiert werden können. Als reaktive Kettenenden können eingesetzt Hydroxyeinheiten (a) oder Epoxyeinheiten (b) werden.



Mit Zunahme des Polymerisationsgrades des Polysiloxans kann eine zunehmende Hydrophobierung der textilen Wundauflage eingestellt werden.

- Alkyltrialkoxysilanverbindungen R<sup>3</sup>Si(OR)<sub>3</sub> mit einem perfluorierten Alkylrest R<sup>3</sup>.
- Polysiloxan-Verbindungen mit perfluorierten Alkylseitenketten. Durch das Einbringen von fluorierten Alkylgruppen können auf der beschichteten Wundauflage sowohl hydrophobe wie auch oleophobe Eigenschaften erzielt werden. Die Haftung von beschichteter Wundauflage und Wunde wird entsprechend reduziert.

Neben dem Einsatz von Alkyltrialkoxysilanen R<sup>1</sup>Si(OR)<sub>3</sub> als hydrophobe Additive zu reinen SiO<sub>2</sub>-Nanosolen können diese Alkylsilan-Verbindungen auch für sich, d. h. ohne Zugabe von TEOS, miteinander in Alkohol hydrolysiert und als Beschichtungsmittel eingesetzt werden.

Die zugesetzte Menge A beträgt in Abhängigkeit vom Verbindungs-typ zwischen 1 bis 50 Gew-% bezogen auf die gesamte Feststoff-Menge.

Durch den Zusatz und die Cohydrolyse von Epoxysilanen, vorzugsweise von 3-Glycidyloxypropyl-trialkoxysilanen, in Mengen bis zu 50 Gew-% zu den Tetraalkoxy-Silanen entsprechend Gl. (1), können

partiell hydrophile Schichteigenschaften erzielt werden. Diese Eigenschaften fördern bei guter antiadhäsiver Wirkung in vorteilhafter Weise hohe Wasseraufnahmefähigkeit bzw. Wasserdurchlässigkeit des textilen Körpers und damit die Aufnahme des Wundsekretes. Außerdem wird die Haftung der Beschichtung zum textilen Träger verbessert.

Generell bewirkt der Einsatz von hydrolysefähigen, siliziumhaltigen Verbindungen als hydrophobe Komponente A die feste Einbindung der hydrophoben Eigenschaft an die Textilbeschichtung, und stellt somit einen wichtigen Vorteil gegenüber dem Einsatz der reinen Komponenten dar.

Die erfindungsgemäßen antiadhäsiven Beschichtungen können darum vorteilhaft zur Ausrüstung von Wundauflagen eingesetzt werden, um die Adhäsion zwischen Wunde und Wundauflage zu verringern.

Wichtige Vorteile der Erfindung bestehen gegenüber dem Stand der Technik in folgendem:

- ◆ Die Haftung zwischen Wunde und Wundauflage wird vermindert.
- ◆ Die eingesetzten Beschichtungsmittel erlauben die Übertragung der nichthaftenden Eigenschaften auf herkömmliche insbesondere einlagige textile Wundauflagen, während bisher meist mehrlagige Auflagen aus verschiedenen textilen Materialien eingesetzt wurden.
- ◆ Die nichthaftenden Eigenschaften können mit Hilfe des Beschichtungsmittels auf verschiedene Textiltypen gleichermaßen aufgetragen werden.
- ◆ Die zusätzliche Beigabe hydrophiler Komponenten ermöglicht die Herstellung textiler Materialien mit hydrophober Oberfläche und verminderter Verklebungsneigung bei gleichzeitig vorteilhaften Flüssigkeitsaufnahmevermögen des textilen Substrates.

**Ausführungsbeispiele****1. Herstellung der Nanosole**

Sol 1: Zu einer Mischung aus 20ml Tetraethoxysilan (TEOS) und 84ml Ethanol werden 4ml 0,01N HCl tropfenweise zugesetzt und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht ein wasserklares stabiles Sol.

Sol 2: Zu einer Mischung aus 34ml TEOS, 4ml 3-Glycidyloxypropyl-triethoxysilan (GLYEO), 50ml Ethanol werden 12ml 0,01 N HCl tropfenweise zugesetzt und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht ein wasserklares stabiles Sol.

Sol3: Zu einer Mischung aus 5ml TEOS, 15ml Methyltriethoxysilan, 85ml EtOH werden 5ml 0,01 N HCl tropfenweise zugesetzt und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht ein wasserklares stabiles Sol.

Sol4: Eine Mischung aus 15ml Methyltriethoxysilan und 15ml Phenyltriethoxysilan in 90ml Ethanol und 5 ml 0.01N HCl wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Sol5: Zu einer Mischung aus 20ml Methyltriethoxysilan und 85ml Ethanol werden 5ml 0,01 N HCl tropfenweise zugesetzt und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

**2. Herstellung der Beschichtzungszusammensetzung**

Die Herstellung der Beschichtzungszusammensetzung erfolgt durch Vermischung der Nanosole mit hydrophob wirkenden Komponenten unmittelbar vor der Beschichtung zu einem homogenen Sol. Weiterhin kann für die Anwendung die Beschichtungszusammensetzung mit Ethanol oder Wasser weiter verdünnt werden.

Hydrophob wirkende Komponenten A:

- A1: iso-Butyltriethoxysilan (Anteil von 3%)
- A2: Octyltriethoxysilan (Anteil von 3%)
- A3: Hexadecyltrimethoxysilan (Anteil von 3%)
- A4: Perfluorooctyltriethoxysilan (Anteil von 1%)

### 3. Anwendungen der Beschichtungszusammensetzung

Die Beschichtungszusammensetzungen werden eingesetzt zur Beschichtung von textilen Wundverbänden aus Baumwolle, Viskose und Viskose/Polyester, sowie zur Evaluierung der hydrophoben Eigenschaften auch auf Glas. Die Beschichtungen erfolgen mittels Tauchbeschichtung (Ziehgeschwindigkeit 30cm/min) oder Foulardierung (Geschwindigkeit 3m/min bei Andrücken von 2 oder 6 bar). Nach Trocknung werden die beschichteten Substrate zwischen 25°C bis 180°C thermisch nachbehandelt. Die Beurteilung hydrophober Eigenschaften erfolgt mittels Kontaktwinkelmessungen auf den beschichteten Materialien. Die Wundhaftung der beschichteten Materialien wird mittels Trennkraftmessungen zu einer Proteinlösung mit Fibrinogen evaluiert. Die Ergebnisse der Trennkraftmessungen für Proben erzeugt mittels Tauchbeschichtung sind in folgender Tabelle für einige Anwendungsbeispiele dargestellt.

Sol	Hydrophobe Komponente	Textiles Material	Temperungs-temperatur [°C]	Trennkraft [N]
Referenz - Textil ohne Beschicht.	----	Viskose-Gewirke	----	0,40
Referenz - Textil ohne Beschicht.	----	Baumwolle- Gewebe	----	0,89
1	A2	Viskose-Gewirke	120°C	0,34
2	A1	Viskose-Gewirke	120°C	0,12
2	A2	Viskose-Gewirke	120°C	0,18
2	A3	Viskose-Gewirke	120°C	0,14
3	A4	Baumwolle- Gewebe	60°C	0,44
3	A4	Viskose-Gewirke	60°C	0,15
4	---	Baumwolle- Gewebe	60°C	0,59
5	---	Baumwolle- Gewebe	60°C	0,33
5	---	Viskose-Gewirke	60°C	0,25

#### 4. Bevorzugtes Anwendungsbeispiel

Bei dem textilen Material handelt es sich um ein Flächengebilde, analog der Patentschrift DE3213673, in Form eines Wundgewirkes aus 100% Viskose mit einem Flächengewicht von 236 g/m<sup>2</sup>. Das Beschichtungsmittel wird hergestellt durch Vermengen des Sols 2 mit 3% Hexadecyltrimethoxysilan als hydrophobe Komponente. Die Beschichtungsflotte ist eine 5%-ige Verdünnung des Beschichtungsmittels in Ethanol. Die Beschichtung erfolgt mittels Foulard, bestehend aus 2 Walzen in Vertikalanordnung und einem Chassis, bei einer Geschwindigkeit von 3 m/min. Der Andruck beträgt 2 bar, wodurch eine Flottenaufnahme von 207 g/m<sup>2</sup> erreicht wird. Danach lässt man das beschichtete Material 2 Stunden an der Luft hängend trocknen. Die Temperung erfolgt hängend 1 Stunde bei 120°C im Wärmeschrank. Das Beschichtungsgewicht beträgt 0,7%. Das Ergebnis der Trennkraftmessung beträgt: 0,29N.

Die Trennkraftmessungen zur Evaluierung der Wundhaftung der beschichteten Materialien erfolgen mit einer standardisierten Messmethode der Bekleidungsphysiologischen Institute Hohenstein (AW-QM-11.01/06/08.03.013). Diese Messmethode wird mit den folgenden Hilfsmitteln durchgeführt. Als Prüfling wird das beschichtete (oder imprägnierte) Textil verwendet. Als Trägermaterial dient eine Glasplatte, auf die eine Fibrinogenlösung und das Textil aufgebracht wird. Um das Ablaufen der Fibrinogenlösung beim Auftragen auf die Glasplatte zu verhindern, wird ein Gewebeband als Dichtung um den Rand der Glasplatte geklebt. Ein weiterer Streifen eines Klebebandes ("Tesa-Moll") wird zur Abdichtung auf der Glasplatte befestigt. Der textile Prüfling wird an einem der schmalen Enden mit einem elastischen Kunststoffstreifen für die später folgende Trennkraftmessung zusammenge näht.

Zur Durchführung der Trennkraftmessung wird zuerst die Fibrinogenlösung auf die horizontal ausgerichtete Glasplatte gegeben und gleichmäßig verteilt. Der Prüfling wird ohne Andruck auf die Fibrinogenlösung gelegt. Es erfolgt ein Antrocknen des Prüflings auf der Fibrinogenschicht bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 2 Stunden. Nach dieser Zeit werden die Prüflinge dem Normklima angepasst. Zur Bestimmung des Trennkraftwerts wird eine Zugprüfmaschine eingesetzt. Hierzu wird die Glasplatte in die untere Klemmbausteine der Zugprüfmaschine und der Kunststoffstreifen in die obere Klemmbausteine eingespannt. Anschließend erfolgt die Abtrennung des Prüflings von der Fibrinogenschicht. Es wird die Kraft gemessen, die benötigt wird, um den Prüfling von der Fibrinogenschicht zu trennen.

**Patentansprüche**

1. Beschichtungszusammensetzung zur antiadhäsiven Beschichtung von Wundauflagen, bestehend aus einem Nanosol, das Siliziumoxid und mindestens eine hydrophobe organische Siliziumverbindung enthält.
2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die hydrophobe organische Siliziumverbindung eine oder mehrere Verbindungen umfasst, die aus den folgenden Gruppen ausgewählt sind:
  - Trialkoxysilan  $R^1Si(OR)_3$ , wobei  $R^1$  ein Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen ist,
  - Arylsilan  $R^2Si(OR)_3$  oder ein Diarylsilan  $R^2_2Si(OR)_2$ , wobei  $R^2$  ein Arylrest ist,
  - Triphenylsilanchlorid oder t-Butyldiphenylsilanchlorid,
  - hydrophob modifizierte Polysiloxane mit Alkyl- und/oder Phenylseitengruppen,
  - oleophobe Verbindungen  $R^3Si(OR)_3$ , wobei  $R^3$  ein perfluorierten Alkylrest ist, und
  - oleophobe Polysiloxane mit perfluorierten Alkylseitenketten,
3. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, die eine Epoxysilan-Verbindung enthält, so dass partiell hydrophile Eigenschaften gebildet werden.
4. Antiadhäsive Schicht, insbesondere für eine Wundauflage, die ein Xerogel mit Siliziumoxid und mindestens einer hydrophoben organischen Siliziumverbindung umfasst.
5. Antiadhäsive Schicht nach Anspruch 4, wobei die hydrophobe organische Siliziumverbindung eine oder mehrere Verbindungen umfasst, die aus den folgenden Gruppen ausgewählt sind:

- Trialkoxsilan  $R^1Si(OR)_3$ , wobei  $R^1$  ein Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen ist,
- Arylsilan  $R^2Si(OR)_3$  oder ein Diarylsilan  $R^2_2Si(OR)_2$ , wobei  $R^2$  ein Arylrest ist,
- Triphenylsilanchlorid oder t-Butyldiphenylsilanchlorid,
- hydrophob modifizierte Polysiloxane mit Alkyl- und/oder Phenylseitengruppen,
- oleophobe Verbindungen  $R^3Si(OR)_3$ , wobei  $R^3$  ein perfluorierter Alkylrest ist,
- oleophobe Polysiloxane mit perfluorierten Alkylseitenketten,

6. Antiadhäsive Schicht nach einem der Ansprüche 4 oder 5, die eine Epoxydilan-Verbindung enthält und partiell hydrophile Eigenschaften gebildet werden.

7. Verbund aus einer Wundauflage und einer Beschichtungszusammensetzung oder einer antiadhäsiven Schicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

8. Verbund nach Anspruch 7, bei dem die Wundauflage ein textiles Flächengebilde, Schaumstoff oder Gel umfasst.

9. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Siliziumoxidhaltige Nanosol durch Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen und mindestens einer hydrophoben organischen Siliziumverbindung in einem organischen, organisch-wässrigen oder wässrigen Lösemittel gebildet wird.

10. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Siliziumoxidhaltige Nanosol durch Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen in einem organischen, organisch-wässrigen oder wässrigen Lösemittel gebildet und die mindestens eine hydrophobe organische Siliziumverbindung zugesetzt wird.

11. Verfahren zur antiadhäsiven Beschichtung einer Wundauflage, mit den Schritten:

- Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung nach einem Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10,
- Auftragung der Beschichtungszusammensetzung auf die Wundauflage, und
- Trocknung zur Bildung einer Xerogel-Schicht durch Lösungsmittelentzug.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Auftragung der Beschichtungszusammensetzung eine einseitige Beschichtung, eine zweiseitige Beschichtung oder eine Imprägnierung der Wundauflage umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, bei dem die Auftragung als geschlossene Beschichtung oder Imprägnierung oder als teilweise unterbrochene Beschichtung oder Imprägnierung erfolgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, bei dem nach der Trocknung eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen 25°C bis 180°C erfolgt.

15. Verwendung einer Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Ausrüstung von Wundauflagen, um die Adhäsion zwischen Wunde und Wundauflage zu verringern.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP 03/11819

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 A61F13/00 A61L15/18 A61L15/20 A61L15/42 C08K13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61F A61L C01B C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 06 125 A (FEINCHEMIE GMBH SEBNITZ) 23 August 2001 (2001-08-23) claims 1,3,6 ---	1-6,9
X	DE 100 15 600 A (FEINCHEMIE GMBH SEBNITZ) 4 October 2001 (2001-10-04) paragraphs '0016!, '0017!; claims 2,7 ---	1-6,9
X	DE 100 54 119 A (FEINCHEMIE GMBH SEBNITZ) 16 May 2002 (2002-05-16) paragraphs '0007!, '0016!, '0017!, '0023!; claims 1-3,11 ---	1-6,9
A	EP 0 047 492 A (INTERMEDICAT GMBH) 17 March 1982 (1982-03-17) claim 1; example 3 page 3, paragraph 4 -----	1-15

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 January 2004

Date of mailing of the International search report

16/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schütte, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/03/11819

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 10006125	A	23-08-2001	DE	10006125 A1		23-08-2001
DE 10015600	A	04-10-2001	DE	10015600 A1		04-10-2001
DE 10054119	A	16-05-2002	DE	10054119 A1		16-05-2002
EP 0047492	A	17-03-1982	DE	3033606 A1		08-04-1982
			EP	0047492 A2		17-03-1982

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT 03/11819

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	IPK 7	A61F13/00	A61L15/18	A61L15/20	A61L15/42	C08K13/02
--	-------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61F A61L C01B C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 06 125 A (FEINCHEMIE GMBH SEBNITZ) 23. August 2001 (2001-08-23) Ansprüche 1,3,6 ---	1-6,9
X	DE 100 15 600 A (FEINCHEMIE GMBH SEBNITZ) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) Absätze '0016!, '0017!; Ansprüche 2,7 ---	1-6,9
X	DE 100 54 119 A (FEINCHEMIE GMBH SEBNITZ) 16. Mai 2002 (2002-05-16) Absätze '0007!, '0016!, '0017!, '0023!; Ansprüche 1-3,11 ---	1-6,9
A	EP 0 047 492 A (INTERMEDICAT GMBH) 17. März 1982 (1982-03-17) Anspruch 1; Beispiel 3 Seite 3, Absatz 4 -----	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

8. Januar 2004

16/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schütte, M

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT 03/11819

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10006125	A	23-08-2001	DE	10006125 A1		23-08-2001
DE 10015600	A	04-10-2001	DE	10015600 A1		04-10-2001
DE 10054119	A	16-05-2002	DE	10054119 A1		16-05-2002
EP 0047492	A	17-03-1982	DE	3033606 A1		08-04-1982
			EP	0047492 A2		17-03-1982